

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54120

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

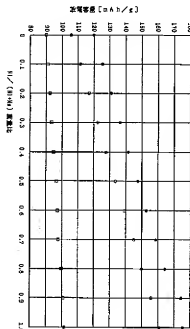
(51)IntCl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M 4/58
	4/02	4/02 C
	10/40	10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)		
(21)出願番号	特願平9-219064	(71)出願人 000004282
		日本電池株式会社
(22)出願日	平成9年(1997)7月29日	京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
		(72)発明者 福永 孝夫
		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内
		(72)発明者 岩田 幹夫
		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内
		(74)代理人 弁理士 矢野 正行

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】リチウム・マンガン複合酸化物を基本とする安価かつ高容量でサイクル特性及び熱に対する安全性の優れた正極活物質を備える電池を提供する。

【解決手段】リチウム化合物を活物質とする正極を備えたリチウムイオン電池において、活物質が、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物及びリチウム・マンガン複合酸化物の2種混合物からなることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム化合物を活性物質とする正極を備えたリチウムイオン電池において、
活性物質が、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物及びリチウム・マンガン複合酸化物の2種混合物からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】2種混合物中のリチウム・マンガン複合酸化物の含有量が10%以上である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム化合物を活性物質とする正極を備えたリチウムイオン二次電池に属する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオンを炭素などのホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）に吸蔵させたインターカレーション化合物を活性材料とするリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有し、且つ軽量であるうえ、金属リチウムを使用していないので安全性が高い。従って、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の小型携帯電子機器用の電源として広範な利用が期待されている。

【0003】リチウムイオン電池は、上記ホスト物質を含む負極剤を活性物質電極に保持してなる負極板と、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活性物質を含む正極剤を正極集電体に保持してなる正極板と、電解質を保持するとともに負極板と正極板との間に介して両極の短絡を防止するセパレータとを備えている。電解質は通常 LiClO_4 、 LiPF_6 等。リチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒からなるが、固体電解質でも良い。ただし、電解質が固体の場合はセパレータは必須でない。

【0004】正極活性物質としては、上記のリチウム・コバルト複合酸化物及びリチウム・ニッケル複合酸化物の他に、リチウム・マンガン複合酸化物も知られている。このうちリチウム・コバルト複合酸化物は、安定した放電電圧で高い放電容量を得ることができるうえに、放電により電子伝導性が発現する（ LiCoO_2 の導電率は 10^{-15} S/cm ）ため導電助剤は3%以下で十分性能を発揮するが、高価である。リチウム・ニッケル複合酸化物は、放電容量が最も大きい、放電に伴って電圧が低下するので、大電流性能に劣る。この点、リチウム・マンガン複合酸化物は、安価で、高温でも分解し難く安全である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、リチウム・マンガン複合酸化物は、電子伝導性がリチウム・コバルト

2

複合酸化物のそれより2倍以下低いので導電助剤としての炭素などを5%以上（通常は10%）添加しなければならない。その結果、エネルギー密度が低い、放電容量が小さい、特に大電流での放電容量が小さい等の欠点を有する。また充放電時の膨張収縮による導電マトリックスの崩壊による抵抗増により、サイクル特性の劣化が大きい。このようにリチウム・マンガン複合酸化物は、多くの課題を有する。

【0006】そこで、リチウム・マンガン複合酸化物にリチウムニッケル複合酸化物を添加し、放電容量及びサイクル特性を改善する技術が提案された（特開平8-45498号公報）。しかし、この技術をもとにしても、電気自動車などの10Ah以上の容量が必要とされる大型電池に使用するには、熱安定性が不十分であり、当該用途での実現が困難であった。

【0007】それ故、この発明の目的は、リチウム・マンガン複合酸化物を基本とする安価かつ高容量でサイクル特性及び熱に対する安全性の優れた正極活性物質を備える電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明のリチウムイオン二次電池は、リチウム化合物を活性物質とする正極を備えたリチウムイオン電池において、活性物質が、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物及びリチウム・マンガン複合酸化物の2種混合物からなることを特徴とする。

【0009】この特徴を有することにより、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物の高容量、電子伝導性、サイクル特性向上及び大電流性能と、リチウム・マンガン複合酸化物の低価格化及び熱安定性とは発現し、容量、サイクル、価格、安全性の全ての面でバランスのとれた正極を得ることができる。2種混合物中のリチウム・マンガン複合酸化物の含有量が10重量%未満であると大型の実電池においてリチウム・マンガン複合酸化物の安全性が発揮され難くなるので、10重量%以上が好ましい。

【0010】

【実施例】

【実施例1】これは、本発明のピーカー試験での実施例である。共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ と LiOH との各粉末を所定割合で混合した後、酸素分圧0.5気圧の雰囲気中720℃で40時間焼成し、ボールミルで粉砕することにより、平均粒径3.5 μm の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

【0011】これと平均粒径1 μm の市販の LiMnO_2 とを表1に示す割合で混合し、混合物91重量部に結着剤であるポリフッ化ビニルデン6重量部と導電剤であるアセチレンブラック3重量部を混合してN-メチル-2-ピロリドンを適宜加えペースト状に調整した後、

50

その割合を厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し加圧することによって、正極板を作成した。

【0012】この正極板をLi金属からなる負極板とともに、 LiClO_4 を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1（体積比）の混合液からなる電解液に浸けた。

【0013】正極板に1mAで終止電圧4.1Vまでの定電流充電を10時間行った後、1mA（放電率0.2C）、5mA（同1C）又は10mA（同2C）の定電流で終止電圧3.0Vまで放電した。そのときの放電容量を表1に併記するとともに図1に打点した。図1で縦軸が放電容量、横軸が上記混合液中の $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.99}\text{O}_2$ の重量比を示す。また、表1でNi欄及びMn欄は、各々 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.99}\text{O}_2$ 及び LiMn_2O_4 の重量比を示す。

【0014】

【表1】

放電容量（終止電圧3.0V）				
Ni	Mn	0.2C	1C	2C
0	1	120	108	90
0.1	0.9	125.5	115.5	91.24
0.2	0.8	131	117	92.48
0.3	0.7	136.5	122.5	93.72
0.4	0.6	142	128	94.96
0.5	0.5	147.5	133.5	96.2
0.6	0.4	153	139	97.44
0.7	0.3	158.5	144.5	98.68
0.8	0.2	164	150	99.92
0.9	0.1	174	155.5	101.16
1	0	175	161	102.4

【0015】表1及び図1に見られるように、 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.99}\text{O}_2$ の含有量が増えるにつれて放電容量が高くなった。特に放電率0.2C及び1Cにおいて傾向が顕著であった。

【0016】【実施例2】これは、本発明の実電池での実施例である。正極板は、実施例1で作成したものを使用した。負極板は、厚さ20 μ mの銅箔からなる集電体の両面に、ホスト物質としてのグラファイト（黒鉛）86部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン14部とを混合ペースト状に調製した割合を塗布し、乾燥し加圧することによって製作された。セパレータは、ポリエチレン微多孔膜である。また、電解液は、 LiPF_6 を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1（体積比）の混合液である。

【0017】電池要素の各々の寸法は、正極板が厚さ200 μ m、幅175mmで、セパレータが厚さ35 μ m、幅200mmで、負極板が厚さ150 μ m、幅180mmとなっており、順に重ね合わせてポリエチレンの巻芯を中心として、その周囲に長円筒状に巻いた後、電池ケースに収納した。電池ケースは、直径66mm、高さ220mmの円筒形で、材質はステンレス304である。電池ケースの蓋上部には電解液注入用の孔が、底部には安全弁が各々設けられている。電池の側面から釘を貫通させたところ、正極活性物質中に LiMn_2O_4 が含まれていない電池で安全弁が作動した。 LiMn_2O_4 が10重量%以上含まれているものは作動しなかった。

【0018】

【発明の効果】安価で安全で放電容量の高い電池を得ることができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.99}\text{O}_2$ の含有量と放電容量との関係を測定したグラフである。

(4)

特開平11-54120

〔図1〕

